

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194204

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
C08K 5/541
C08L 33/06
C08L 33/14

(21)Application number : 2000-398482

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : WATABE TAKASHI
KASHIWAME KIYOTERU

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition whose cured substance has no remaining tackiness, a long breaking extension, a low modulus, and no whitening and no cracks to occur for a long period under an outdoor exposure condition.

SOLUTION: The curable composition contain an oxyalkylene polymer having the group expressed by the formula: $-\text{SiXaR1}(3-a)$, a polymer containing a monomer unit of an alkyl (meth)acrylate, and a silicon compound having the group which is expressed by the formula: $-\text{SiR23}$ and which forms the group expressed by the formula: HOSiR23 by hydrolysis (wherein, R1 is a monovalent organic group, X is a hydroxyl group or a hydrolyzable group, R2 is a monovalent hydrocarbyl group, and a is 1 to 3).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-02099

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 04.02.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-194204
(P2002-194204A)

(43)公開日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/541		33/06	
C 0 8 L 33/06		33/14	
33/14		C 0 8 K 5/54	
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 16 頁)			

(21)出願番号 特願2000-398482(P2000-398482)

(22)出願日 平成12年12月27日(2000.12.27)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 柏女 浄照

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

Fターム(参考) 4J002 BG04X BG05X BG07X CH05W

EX016 EX076 FD146

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

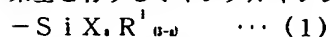
(57)【要約】

【課題】 硬化物にタックが残存せず、破断時の伸びが大きく、モジュラスが低く、屋外暴露条件下で白化やクラックが長期間発生しない硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 $-SiX_aR^1_{3-a}$ で表される基を有するオキシアルキレン重合体と、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体と、 $-SiR^2_3$ で表される基を有し加水分解により $HOSiR^2_3$ を生成するケイ素化合物と、を含む硬化性組成物。なお、 R^1 は1価有機基、Xは水酸基または加水分解性基、 R^2 は1価炭化水素基、aは1~3をそれぞれ示す。

【特許請求の範囲】

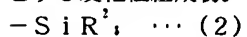
【請求項1】 下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)と、



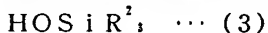
【式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3の整数をそれぞれ示す。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、 R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なってもよい。】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)と、

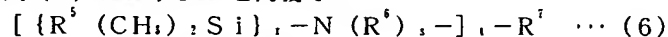
下記一般式(2)で表されるケイ素基を有し、且つ加水分解により下記一般式(3)で表されるシラノール化合物を生成するケイ素化合物(C)と、を含むことを特徴とする硬化性組成物。



【式中、 R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい置換または非置換の1価炭化水素基を示す。】



【式中、 R^2 は、前記一般式(2)における R^2 と同義で*



【式中、 R^3 はメチル基またはビニル基、 R^4 は水素原子または炭素数1~20の置換または非置換の1価炭化水素基、 R^5 は炭素数1~20の置換または非置換のt価炭化水素基、rは1または2、sは0または1、tは1~8の整数、をそれぞれ示す。ただし、 $r+s=2$ であり、 R^3 および R^4 が複数個存在するときは、 R^3 および R^4 はそれぞれ同一でも異なってもよい。】

【請求項3】 前記オキシアルキレン重合体(A)が、数平均分子量6000以上、且つ分子量分布(M_w/M_n)1.7以下のオキシアルキレン重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 前記重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位として、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とを含む重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 前記重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であって、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

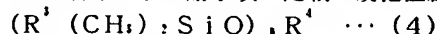
【発明の詳細な説明】

【0001】

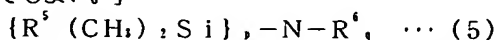
【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関し、より詳しくは、シーラントや接着剤等の主成分として好適な湿分硬化型の硬化性組成物に関する。

*ある。】

【請求項2】 前記ケイ素化合物(C)が、下記一般式(4)で表される化合物、下記一般式(5)で表される化合物および下記一般式(6)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つのケイ素化合物であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。



【式中、 R^1 はメチル基またはビニル基、 R^4 はエーテル結合および/またはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~50の置換または非置換のn価炭化水素基、nは1~8の整数、をそれぞれ示す。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、 R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよい。】



【式中、 R^5 はメチル基またはビニル基、 R^6 は水素原子または炭素数1~20の置換または非置換の1価炭化水素基、pは1~3の整数、qは0~2の整数、をそれぞれ示す。ただし、 $p+q=3$ であり、 R^5 および R^6 が複数個存在するときは、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよい。】

【0002】

【従来の技術】アルコキシシリル基等の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(以下、「硬化型オキシアルキレン重合体」という。)は、空気中の湿分により室温でも硬化可能であり、硬化後はゴム弾性を有する硬化物が得られ、様々な被着体に対する接着性にも優れているために、シーラントや接着剤等の組成物に広く用いられている。このような用途においては、硬化物にタック(粘着性)が残存しないことが要求され、さらにモジュラス(弾性率)が低く破断時の伸びも大きいことも求められるため、各種添加物で硬化型オキシアルキレン重合体を変性して上記特性を発現させる試みがなされている。

【0003】例えば、特開昭64-9268号公報には、硬化型オキシアルキレン重合体に $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$ に代表される有機シリコン化合物を添加した組成物が開示されており、かかる有機シリコン化合物の添加により硬化物の残存タックが低減され、引張り特性および貯蔵安定性をも向上させることができると記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に開示された組成物においては、硬化物の残存タックやモジュラスの低減の度合いが充分でないという問題があった。加えて、屋外暴露によって風雨や太陽光等に晒されるような過酷な条件においては、暴露期間が長期に亘ると硬化物に白化やクラックが生じ、特に、硬化物の膜厚が薄くなることによってそれらの発生が顕著となる

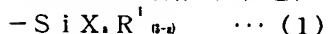
という問題もあった。

【0005】本発明は、かかる従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、硬化物にタック（粘着性）が残存せず、破断時の伸びも大きく、さらにモジュラスも十分に低減され、加えて、屋外暴露条件下で白化やクラック等の発生を長期間に亘って防止することが可能な硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0006】

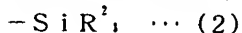
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体を含有した硬化型オキシアルキレン重合体に特定構造のケイ素化合物を添加することにより、上記目的が達成可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】すなわち、本発明の硬化性組成物は、下記一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体（A）と、

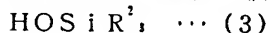


【式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1～3の整数をそれぞれ示す。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、 R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なってもよい。】

（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体（B）と、下記一般式（2）で表されるケイ素基を有し、且つ加水分解により下記一般式（3）で表されるシラノール化合物を生成するケイ素化合物（C）と、を含むことを特徴とするものである。



【式中、 R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい置換または非置換の1価炭化水素基を示す。】



【式中、 R^2 は、前記一般式（2）における R^2 と同義である。】

【0008】

【発明の実施の形態】先ず、本発明におけるオキシアルキレン重合体（A）について説明する。本発明におけるオキシアルキレン重合体（A）は、水酸基または加水分解性基を備えた反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体である。当該加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、アミノ基、ケトキシメート基、アミノオキシ基、カルバモイル基、メルカプト基を挙げることができ、なかでもアルコキシ基が好ましい。

【0009】上記アルコキシ基としては炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の炭素数は1～4であることがより好ましく、このような基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられ、メトキシ基が特に好ましい。 R^1 は炭素数1～

20の1価の有機基であり、当該有機基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。 R^1 の炭素数は1～16であることが好ましく、1～8であることがより好ましい。

【0010】 R^1 が置換基を有しない1価の有機基である場合、当該有機基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造を有していてもよい。このような有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、このようなアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。また、 R^1 が置換基を有する1価の有機基である場合、当該置換基の種類は特に制限されない。

【0011】反応性ケイ素基において、Xで表される基または有機基 R^1 が複数存在する場合は、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。オキシアルキレン重合体の架橋を促進させるという観点からは、Xの個数（一般式（1）におけるa）は2または3であることが好ましく、2であることがより好ましい。また、 R^1 としては嵩高くない基が好ましく、加水分解性基としてはメトキシ基が好ましい。したがって、本発明においては、反応性ケイ素基として、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基が特に好ましい。

【0012】本発明におけるオキシアルキレン重合体（A）は、オキシアルキレン重合体の分子中に、以上説明した一般式（1）で表される反応性ケイ素基を有するものである。ここで、オキシアルキレン重合体一分子当たりの反応性ケイ素基の数や、オキシアルキレン重合体における反応性ケイ素基の結合部位は特に制限されない。すなわち、オキシアルキレン重合体（A）は一分子当たり上記反応性ケイ素基を1以上有していればよく、その存在部位は、オキシアルキレン重合体の末端、側鎖、末端と側鎖の両方、のいずれであってもよい。

【0013】また、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体は繰り返し単位としてオキシアルキレンを有する重合体であればよく、オキシアルキレンは1種のみからなるものであっても、2種以上からなるものであってもよい。特に、繰り返し単位が2種以上のオキシアルキレンからなる場合は、それぞれのオキシアルキレンがランダムに連結してオキシアルキレンのランダム重合体を形成していても、同一種類のオキシアルキレンがブロック状にまとまって連結してブロック共重合体を形成していてもよい。

【0014】さらに、オキシアルキレン重合体は、繰り返し単位としてのオキシアルキレン以外の化学構造を分子中に有していてもよい。後述するように、オキシアルキレン重合体は開始剤（イニシエーター）に環状エーテルを反応させて合成することが一般的であるから、開始剤由来の官能基を分子中に有していてもよい。また、後

述するように、オキシアルキレン重合体は含有する水酸基を他の官能基と反応させて高分子量化することがあるために、水酸基と他の官能基が反応して生じた結合（例えば、ウレタン結合等）を分子中に有していてもよい。

【0015】本発明におけるオキシアルキレン重合体

(A) は、官能基を有するオキシアルキレン重合体を原料とし、その官能基の一部または全部と、一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させることにより得られるものであることが好ましい。反応性ケイ素基を導入するための、官能基を有するオキシアルキレン重合体としては、水酸基、不飽和基、イソシアネート基を官能基として有したオキシアルキレン重合体が挙げられる。

【0016】本発明においては、反応性ケイ素基を導入するための、官能基を有するオキシアルキレン重合体として、水酸基を末端に有するオキシアルキレン重合体

(以下、「水酸基末端オキシアルキレン重合体」という。) を用いることが好ましい。水酸基末端オキシアルキレン重合体は、1 価または多価アルコールや 1 価または多価カルボン酸等の活性水素含有化合物を開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルを開環重合させて得ることができる。この場合において、重合触媒として、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒を用いることができる。

【0017】上記の開始剤としては活性水素を 2~8 個有する多価活性水素含有化合物を用いることが好ましく、活性水素を 2~6 個有する多価活性水素含有化合物を用いることがより好ましい。硬化後の柔軟性と接着性

とに優れる硬化性組成物が得られることから、本発明においては、活性水素の数は 2 または 3 個であることがさらに好ましい。また、多価活性水素含有化合物としては多価アルコールが好ましい。

【0018】水酸基末端オキシアルキレン重合体の重合触媒としてアルカリ金属触媒を用いた場合は、比較的低分子量の重合体得られるので、当該重合体の末端水酸基をナトリウムアルコキシド等とし、塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることによって多量化して高分子量化することができる (特開昭 62-240320 号公報)。一方、重合触媒として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いた場合は、高分子量かつ狭分子量分布の重合体を得ることができる (特開平 3-72527 号公報)。

【0019】本発明において、水酸基末端オキシアルキレン重合体を得るために用いる重合触媒は、複合金属シアン化物錯体触媒であることが好ましい。複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましい。

【0020】水酸基末端オキシアルキレン重合体としては、2~6 価のポリオキシプロピレンポリオールが好ましく、なかでもポリオキシプロピレンジオールおよびポリオキシプロピレントリオールが好ましい。水酸基末端オキシアルキレン重合体は、分子量や化学構造が異なる 2 種以上の混合物であってもよく、このような混合物を用いることにより、硬化後の物性の調整や硬化特性の調整が可能となる。

【0021】以上説明した水酸基末端オキシアルキレン重合体を用いることにより、例えば、以下の (I) ~

(IV) の方法により反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体 (A) を得ることができる。

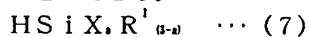
(I) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基に変換した後、当該不飽和基とヒドロシリル化合物を反応させる方法。

(II) 水酸基末端オキシアルキレン重合体とイソシアネート基含有ケイ素化合物とを反応させる方法。

(III) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基をイソシアネート基に変換した後、当該イソシアネート基と活性水素含有ケイ素化合物を反応させる方法。

(VI) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基に変換した後、当該不飽和基とメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させる方法。

【0022】(I) の方法においては、例えば、上述の方法により得られた水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基に、水酸基と反応性の官能基と不飽和基とを有する化合物を反応させて、まず、オキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入する。次いで、該重合体に、例えば、下記一般式 (7) で表されるヒドロシリル化合物を反応 (ヒドロシリル化反応) させることにより、一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



【式中、 R^1 、 X 、 a は、前記 R^1 、 X 、 a と同義である。】

【0023】上記不飽和基としては、アルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。また、水酸基と反応性の官能基としては、ハロゲン原子、カルボキシル基 (または、ハロホルミル基)、イソシアネート基等が挙げられ、これらの官能基が末端水酸基と反応することにより、それぞれ、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合が形成される。例えば、オキシアルキレン重合体の末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、上記一般式 (7) で表されるヒドロシリル化合物を反応させた場合は、末端水酸基は下記一般式 (8) で表される基となる。

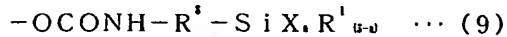


【式中、 R^1 、 X 、 a は、前記 R^1 、 X 、 a と同義である。】

【0024】(II) の方法においては、例えば、水酸

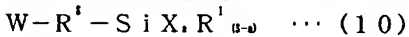
基末端オキシアルキレン重合体とイソシアネート基含有ケイ素化合物とを反応させることにより、下記一般式

(9) に示されるように、ウレタン結合を介してオキシアルキレン重合体の末端に一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を導入することができる。

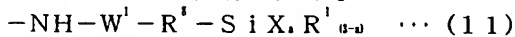


[式中、 R^1 は炭素数 1~20 の 2 価炭化水素基を示す。 R^1 、 X 、 a は、前記 R^1 、 X 、 a と同義である。]

【0025】(I11)の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体とポリイソシアネート化合物とを、イソシアネート当量数が水酸基当量数より大きくなる条件で反応させて、まず、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基をイソシアネート基に変換する。次に、該重合体と、例えば、下記一般式 (10) で表される活性水素含有ケイ素化合物を反応させることにより、下記一般式 (11) に示されるようにオキシアルキレン重合体の末端に一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



[式中、 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基からなる群より選ばれる活性水素含有基を示す。 R^1 、 R^1 、 X 、 a は、前記 R^1 、 R^1 、 X 、 a と同義である。]



[式中、 W^1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CONW}^2-$ からなる群より選ばれる 2 価の基を示す。ただし、 W^1 は 1 価の有機基を示し、 R^1 、 R^1 、 X 、 a は、前記 R^1 、 R^1 、 X 、 a と同義である。]

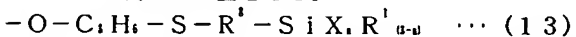
【0026】(VI)の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体を用いて上記 (I) に記載の方法により、まずオキシアルキレン重合体の末端を不飽和基に変換する。次いで、該重合体と下記一般式

(12) で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させることにより、オキシアルキレン重合体の末端に一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



[式中、 R^1 、 R^1 、 X 、 a は、前記 R^1 、 R^1 、 X 、 a と同義である。]

【0027】(VI)の方法において、オキシアルキレン重合体の末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、上記一般式 (12) で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させた場合は、末端水酸基は下記一般式 (13) で表される基となる。



[式中、 R^1 、 R^1 、 X 、 a は、前記 R^1 、 R^1 、 X 、 a と同義である。]

【0028】上記 (I) の方法は、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基にした後、当該

不飽和基を変換させる方法であるが、この方法の変形態様として以下の方法が可能である。

【0029】すなわち、開始剤の存在下、環状エーテルを開環重合させて水酸基末端オキシアルキレン重合体を得る場合において、環状エーテルとして、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート等の不飽和基含有モノエポキシサイドを併用することにより、水酸基末端オキシアルキレン重合体の側鎖に不飽和結合を導入することができる (特開平 3-79627 号公報)。

【0030】この水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を上記 (I) の方法と同様にして不飽和基に変換することにより、末端および側鎖に不飽和基を有したオキシアルキレン重合体を得られるので、当該重合体における不飽和基を上記 (I) と同様の方法により変換して、末端および側鎖に上記一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を得ることができる。

【0031】上記 (I) の変形態様としてさらに、以下の方法も可能である。すなわち、オキシアルキレン重合体を得る場合の開始剤である活性水素含有化合物として、例えば、アリルアルコールのような活性水素基と不飽和基とを有した化合物を用いることにより、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオール等のような、不飽和基と末端水酸基を有するオキシアルキレン重合体を得ることができる。当該重合体の末端水酸基を上記 (I) と同様の方法により不飽和基に変換して、オキシアルキレン重合体の官能基を全て不飽和基とした後に、さらに上記 (I) と同様の方法により、オキシアルキレン重合体に上記一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を導入することができる。

【0032】以上説明したオキシアルキレン重合体

(A) は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体 (B) およびケイ素化合物 (C) と共に硬化性組成物を形成する。この硬化性組成物は、後述するようにシーラントや弾性接着剤の原料として使用することが可能である。このような用途においては、硬化性組成物が硬化する前に被着体に塗布しなければならないため、適度な作業性が必要であり、そのためには室温における粘度が低いことが好ましい。また、硬化後は、シーラントや弾性接着剤として適度な破断応力および破断伸びを有することが好ましい。

【0033】したがって、本発明においては、作業性の観点からオキシアルキレン重合体 (A) の粘度は、25℃において 30 Pa・s 以下であることが好ましい。粘度の下限は特に制限されないが、1 Pa・s 以上が好ましく、5 Pa・s 以上がより好ましい。オキシアルキレン重合体 (A) の粘度が 30 Pa・s を超す場合は、得られる硬化性組成物の作業性の悪くなる傾向にある。

【0034】また、本発明においては、オキシアルキレ

ン重合体 (A) は、数平均分子量 (M_n) 6000 以上、且つ分子量分布 (M_w/M_n) 1.7 以下 (すなわち、1.0~1.7) のオキシアルキレン重合体であることが好ましい。オキシアルキレン重合体 (A) の M_n は、硬化物の破断応力および破断伸度の観点から、6000~50000 であることが好ましく、8000~30000 であることがより好ましい。 M_n が 50000 を超す場合は、粘度が高くなり、例えば、得られる硬化性組成物をシーラントや弾性接着剤として使用する場合において、押し出し性等の作業性が低下する傾向にある。一方、 M_n が 6000 未満である場合は、組成物の硬化性が劣る傾向にある。

【0035】また、オキシアルキレン重合体 (A) の M_w/M_n は、1.6 以下であることがより好ましく、1.5 以下であることがさらに好ましい。オキシアルキレン重合体 (A) の M_w/M_n が 1.7 を超す場合は、得られる硬化性組成物の硬化速度が低下する傾向にある。これは、オキシアルキレン重合体 (A) はその分子量が小さい場合は硬化速度が遅くなることに基づくものである。すなわち、平均分子量が同じオキシアルキレン重合体 (A) であって、 M_w/M_n が 1.7 以下のものと M_w/M_n が 1.7 を超すものを比較した場合、 M_w/M_n が 1.7 を超すものは分子量分布が広い低分子成分の含有量が多く、そのために硬化速度が低下する傾向にある。 M_w/M_n の値が 1.7 以下である分子量分布の狭いオキシアルキレン重合体 (A) は、例えば、環状エーテル開環重合触媒として、上述した複合金属シアン化物錯体を用いることにより得ることができる。

【0036】なお、本発明における M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりテトラヒドロフラン溶媒で測定されるポリスチレン換算の数平均分子量を意味し、オキシアルキレン重合体 (A) の M_n に関しては、硬化前の M_n を意味する。また、本発明において、 M_w/M_n は、GPC によりテトラヒドロフラン溶媒で測定されるポリスチレン換算の M_w (重量平均分子量) を、同様の条件で測定される M_n (数平均分子量) で除した値である。

【0037】次に、本発明の硬化性組成物における、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体 (B) に関して説明する。本発明における (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体とは、(メタ) アクリル酸アルキルエステルからなる繰返し単位を有する重合体を意味し、当該重合体は、通常、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体を必須成分とする不飽和基含有単量体を重合することにより得ることができる。なお、本発明において、不飽和基含有単量体とは、不飽和結合 (好ましくは、炭素-炭素二重結合) を有する化合物であって重合体を形成しうる化合物をいい、(メタ) アクリル酸アルキルエステルと

は、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルをいう。

【0038】本発明における (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体は、下記一般式 (14) で表すことができる。



【式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^n はアルキル基を示す。】

【0039】一般式 (14) における R^n はアルキル基であるが、本発明においてはアラルキル基、シクロアルキルアルキル基等のように、アルキル基の水素原子の少なくとも一つが環状炭化水素基等の炭化水素基で置換されたような置換アルキル基もアルキル基に含むものとする。また、アルキル基の炭素数は特に制限されない。

【0040】本発明における重合体 (B) は、上記一般式 (14) で表されるような (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体 1 種または 2 種以上からなる繰返し単位を有するものであっても、上記一般式 (14) で表されるような (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体 1 種または 2 種以上と、当該単量体以外の不飽和基含有単量体 1 種または 2 種以上とからなる繰返し単位を有するものであってもよく、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位を含む限りにおいては、重合体 (B) 中の繰返し単位の種類や数は制限されない。また、全単量体中の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体の割合は 50 質量%を超えることが好ましく、70 質量%以上が好ましい。

【0041】本発明においては、重合体 (B) が、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位として、アルキル基の炭素数が 1~8 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が 10 以上の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位とを含む重合体であることが好ましい。すなわち、重合体 (B) は、アルキル基の炭素数が 1~8 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位と、アルキル基の炭素数が 10 以上の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位の両方を有していることが好ましい。(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体としてこのような組み合わせを用いることにより、重合体 (B) のオキシアルキレン重合体 (A) に対する相溶性が向上し、そのために得られる硬化性組成物の硬化後の強度等の特性が向上する傾向にある。アルキル基の炭素数が 10 以上の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体としては、アルキル基の炭素数が 10~30 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体がより好ましく、アルキル基の炭素数が 10~22 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体がさらに好ましい。

【0042】アルキル基の炭素数が 1~8 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、

(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジルが挙げられる。

【0043】アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸エイコサニル、(メタ)アクリル酸ドコサニル、(メタ)アクリル酸ヘキサコサニルが挙げられる。

【0044】アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とアルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とを併用する場合において、その比は特に制限されないが、前者/後者は質量比で95/5~40/60であることが好ましく、95/5~40/60であることがより好ましい。

【0045】本発明における重合体(B)は、上述したように(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の他に、当該単量体単位以外の不飽和基含有単量体単位を含んでいてもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体以外の不飽和基含有単量体としては、以下の一般式(15)で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



【式中、 R^{II} は、アルキル基を除く1価の有機基または水素原子を示す。 R^{I} は前記 R^{II} と同義である。】

【0046】一般式(15)におけるアルキル基を除く1価の有機基とは、一般式(14)において定義されるアルキル基を除く1価の有機基をいう。このような1価の有機基としては、炭化水素基以外の置換基(例えば、ハロゲン原子、水酸基、イソシアネート基、フェノキシ基、フルフリル基、反応性ケイ素基等)を有するアルキル基、グリシジル基、ポリアルキレングリコールを含む1価の基等が挙げられる。一般式(15)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネートアルキル(メタ)アクリレート；2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノキシアルキル(メタ)アクリレート；フルフリル(メタ)アクリレートやテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の(水添)フルフリル基を有する(メタ)アクリレート； γ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルアルコキシシラン；グリシジル(メタ)アクリレート；メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレ

ート等のポリアルキレンオキシドモノオールの(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0047】(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と併用可能な不飽和基含有単量体としては、上記一般式(15)で表されるもの以外にも以下に例示したような化合物を用いることができる。すなわち、N、N-ジメチルアクリルアミド等のN-置換またはN、N-置換(メタ)アクリルアミド；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル；クロトン酸グリシジル、桂皮酸グリシジル、ビニル安息香酸グリシジル等の不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル；不飽和ジカルボン酸のモノアルキルモノグリシジルエステルもしくはジグリシジルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系単量体；アクリロニトリル、2, 4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体；オレフィン；ハロゲン化オレフィン；不飽和エステル；ビニルエーテル等を用いることができる。

【0048】本発明における重合体(B)の製造方法は特に制限されない。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を必須成分とする上述の不飽和基含有単量体を用い、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等により重合が可能である。本発明において重合体(B)は、ラジカル重合で重合することが好ましく、その形態は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合のいずれであってもよい。

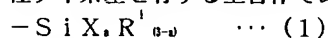
【0049】ラジカル重合を実施する場合、通常、上記不飽和基含有単量体にラジカル発生源としてラジカル重合開始剤を添加する。本発明において用いることのできるラジカル重合開始剤としては、パーオキシ系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒が挙げられる。ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等を例示することができる。なお、放射線や熱により活性化を行う場合は、ラジカル重合開始剤は必ずしも必要ではない。また、上記反応は20~200℃(好ましくは、50~150℃)で数時間~数十時間行うことが好ましい。

【0050】本発明において重合体(B)をラジカル重合で合成する場合は、分子量制御等の目的で、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類や、 α -メチルスチレンダイマー等を用いることができる。

【0051】重合体(B)は、重合体(B)以外の本発明の硬化性組成物成分の非存在下で重合しても存在下で重合してもよい。重合体(B)以外の硬化性組成物成分の存在下で重合する場合は、オキシアルキレン重合体

(A)の存在下で重合することが好ましい。重合体(B)を、オキシアルキレン重合体(A)の存在下で重合することにより、混合の手間を省くことができ、また、オキシアルキレン重合体(A)中における重合体(B)の分散性を向上させることもできる。また、重合途中に重合体(B)用の不飽和基含有単量体の一部がオキシアルキレン重合体(A)にグラフト重合することも考えられ、このような場合は、グラフト重合物が相溶化剤として機能して重合体(B)の分散性がより向上する。

【0052】本発明においては、重合体(B)が、上述した(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であって、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体であることが好ましい。



[式中、 R^1 、X、aは、前記 R^1 、X、aと同義である。]

【0053】重合体(B)が上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する場合において、重合体(B)の分子中の反応性ケイ素基の個数および存在部位は特に制限されない。反応性ケイ素基の個数は1以上であればよく、存在部位は重合体(B)分子の末端でも側鎖でもよく、または末端および側鎖の両方であってもよい。

【0054】重合体(B)に上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入する方法としては、以下の

(i)～(iv)の方法が挙げられる。なお、下記

(i)～(iv)の方法は組み合わせて行ってもよい。

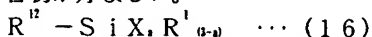
(i) 不飽和基含有単量体を重合するにあたり、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する不飽和基含有単量体を併用する方法。

(ii) 不飽和基含有単量体を重合するにあたり、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤を用いる方法。

(iii) 不飽和基含有単量体を重合するにあたり、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する開始剤を用いる方法。

(iv) 不飽和基含有単量体を重合するにあたり、特定の官能基を有する不飽和基含有単量体を併用し、当該特定の官能基と反応性の基と一般式(1)で表される反応性ケイ素基とを有する化合物を反応させる方法。

【0055】上記(i)の方法において用いられる、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する不飽和基含有単量体としては、下記一般式(16)で表される化合物が好ましい。



[式中、 R^2 は不飽和基を有する1価の有機基を示す。

R^1 、X、aは、前記 R^1 、X、aと同義である。]

【0056】上記一般式(16)で表される化合物としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン等のビニルシラン；3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリロイルオキシシラン等を挙げることができる。上記化合物のなかでは、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。上記化合物は1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0057】上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する不飽和基含有単量体は、重合体(B)の合成に用いられる全単量体100質量部中、0.01～20質量部とすることが好ましい。

【0058】上記(ii)の方法において用いられる、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤としては、例えば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シリル基を有するメルカプタン化合物や、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-\text{S}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等のジスルフィド結合含有化合物が挙げられる。

【0059】上記(iii)の方法においては、例えば、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するアゾ化合物を開始剤として用いることができ、上記(iiv)の方法においては、例えば、イソシアネート基を有する重合体(B)と上記一般式(10)で表される化合物とを反応させることができる。

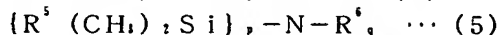
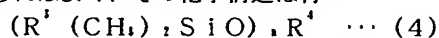
【0060】以上説明した重合体(B)の分子量は特に制限されないが、 M_n として、500～100000であることが好ましく、2000～13000であることがより好ましい。重合体(B)の M_n が100000を超す場合は、作業性が悪くなる傾向にあり、 M_n が500未満である場合は、耐候性が不充分となる傾向にある。

【0061】重合体(B)が一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する場合、ポリオキシアルキレン重合

体 (A) における反応性ケイ素基との間に硬化時に結合が生じることから、硬化後の硬化性組成物の強度や耐候性等を向上させることが可能になる。また、反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤を用いる (i i) の方法や、反応性ケイ素基を有する開始剤を用いる (i i i) の方法により、反応性ケイ素基を分子末端に有した重合体

(B) を得ることができるため、硬化後の硬化性組成物の伸び特性を特に向上させることが可能になる。

【0062】次に、本発明の硬化性組成物におけるケイ素化合物 (C) について説明する。ケイ素化合物 (C) は、下記一般式 (2) で表されるケイ素基を有し、且つ加水分解により下記一般式 (3) で表されるシラノール化合物を生成するものであればよく、その化学構造は特*



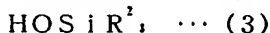
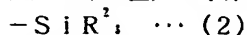
【0063】上記一般式 (4) において、 R^1 はメチル基またはビニル基、 R^1 はエーテル結合および/またはエステル結合を含んでもよい炭素数 1~50 (好ましくは、炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~10) の置換または非置換の n 価炭化水素基、n は 1~8 の整数、をそれぞれ示す。ただし、 R^1 が複数個存在するときは、 R^1 はそれぞれ同一でも異なってもよく、n 価炭化水素基の置換基としては例えば、ハロゲン原子が挙げられる。

【0064】上記一般式 (5) において、 R^5 はメチル基またはビニル基、 R^6 は水素原子または炭素数 1~20 (好ましくは、炭素数 1~10、より好ましくは、炭素数 1~6) の置換または非置換の 1 価炭化水素基、p は 1~3 の整数、q は 0~2 の整数、をそれぞれ示す。ただし、p+q=3 であり、 R^5 および R^6 が複数個存在するときは、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよく、1 価炭化水素基の置換基としては例えば、ハロゲン原子が挙げられる。

【0065】上記一般式 (6) において、 R^5 はメチル基またはビニル基、 R^6 は水素原子または炭素数 1~20 (好ましくは、炭素数 1~10、より好ましくは、炭素数 1~6) の置換または非置換の 1 価炭化水素基、 R^7 は炭素数 1~20 (好ましくは、炭素数 1~10、より好ましくは、炭素数 1~6) の置換または非置換の t 価炭化水素基、r は 1 または 2、s は 0 または 1、t は 1~8 の整数、をそれぞれ示す。ただし、r+s=2 であり、 R^5 および R^6 が複数個存在するときは、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよく、1 価炭化水素基および t 価炭化水素基の置換基としては例えば、ハロゲン原子が挙げられる。

【0066】なお、一般式 (4) で表される化合物における n 価炭化水素基としては、具体的には、1 価または多価ヒドロキシ化合物から OH 基を n 個 (n は 1 以上 OH 基の総数以下) 除いた構造の基、1 価または多価カル

* に制限されない。下記一般式 (2) および (3) においてケイ素原子には 1 価炭化水素基である R^2 基が 3 個結合しているが、これらはそれぞれ同一であっても異なってもよく、例えば、炭化水素基以外の基 (例えば、アルコキシ基) で水素原子が置換されていてもよい。



このようなケイ素化合物 (C) としては、下記一般式 (4) で表される化合物、下記一般式 (5) で表される化合物、下記一般式 (6) で表される化合物が挙げられ、これらの少なくとも 1 つを本発明において適用可能である。

ボン酸から OH 基を n 個 (n は 1 以上 OH 基の総数以下) 除いた構造の基が挙げられる。なお、当該ヒドロキシ化合物およびカルボン酸は炭素数が 1~50 でなければならず、また、これらはエーテル結合および/またはエステル結合が含まれてもよく、上記ヒドロキシ化合物およびカルボン酸は、OH 基以外の置換基 (例えば、ハロゲン原子) を有していてもよい。

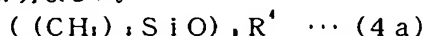
【0067】ヒドロキシ化合物の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、エチレンクロロヒドリン、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、3-クロロプロパノール、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、フェノール、クレゾール、クロルフェノール、ビスフェノール A、ナフトール、ヒドロキノン、ヒドロナフトキノン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ジエチレングリコール、トリメチロールエタン、シュークロース、およびこれらの化合物における水素原子の少なくとも 1 つがアルコキシ基で置換された化合物、ならびにこれらの化合物にアルキレンオキシドを付加して得られるポリオキシアルキレンポリオール、を例示可能である。

【0068】また、カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプリン酸、カブロン酸、ラウリン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ペプタコサン酸、ベヘン酸、メリシン酸、アクリル酸、ウンデシレン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、クロル安息香酸、トルイル酸、オキシプロピオン酸、オキシ安息香酸、オキシトルイル酸等が例示可能で

ある。

【0069】なお、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルや、ポリブタジエンや水添ポリブタジエン等のポリジエン等は、ヒドロキシ化合物且つカルボン酸であり得るが、このような化合物からn個のOH基を除いた基も、一般式(4)における R^1 として例示できる。

【0070】本発明においては、一般式(4)における R^1 がメチル基であることが好ましい。すなわち、一般式(4)で表される化合物は下記一般式(4a)で表される、トリメチルシリルオキシ基含有化合物であることが好ましい。



[式中、 R^1 およびnは、上記 R^1 およびnと同義である。]

上記一般式(4a)で表されるトリメチルシリルオキシ基含有化合物は、Mnが3000以下が好ましく、1000以下がより好ましく、500以下が特に好ましい。また、該化合物は、多価ヒドロキシ化合物に公知のシリル化剤を反応させることによって、多価ヒドロキシ化合物のOH基をトリメチルシリルオキシ化して得られる化合物であることが特に好ましい。多価ヒドロキシ化合物の全OH基におけるトリメチルシリルオキシ化率は、任意に調整できるが、50%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、実質的にすべての水酸基がトリメチルシリルオキシ化されていることがさらに好ましい。化合物(4a)としてはトリメチロールプロパントリス(トリメチルシリル)エーテル、グリセリンートリス(トリメチルシリル)エーテル、トリメチルシリルオク

【0071】上記例示したもの以外の、一般式(4)で表される化合物の具体例としては、 $CH_3OSi(CH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2OSi(CH_3)_3$ 、 $ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_2CHOSi(CH_3)_3$ 、 $ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_2$ 、 $C_6H_5OSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO-C_6H_5$ 、 $OSi(CH_3)_3$ 、 $Cl-C_6H_4OSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2)_2OSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiOCH_2CH(CH_3)OSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_2Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH_2O)_2Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH_2O)_3Si(CH_3)_3$ 、 $((CH_3)_3SiO)_2CCH_2CH_3$ 、 $(CH_3)_3SiOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2)_2OSi(CH_3)_3$ 、 $p-(CH_3)_3SiOC_6H_4OSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiOCOCH_3$ 、 $(CH_3)_3SiOCOCH_2CH_2CH_2COOSi(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO-CO-C_6H_5$ 、 $ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_2C_6H_5$ 、 $CH_3CHClCH_2OSi(CH_3)_2C_6H_5$ 、 $C_6H_5OSi(CH_3)_2C_6H_5$ 、 $CH_3-C_6H_4OSi(CH_3)_2C_6H_5$ 、 $Cl-C_6H_4OSi(CH_3)_2C_6H_5$ 、 $C_6H_5(CH_3)_3SiO-CO-C_6H_5$ 、 $C_6H_5(CH_3)_3SiO(CH_2)_2OSi(CH_3)_2C_6H_5$ 、を挙げることができる。

【0072】一方、一般式(5)で表される化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジビニルテ

ラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、N-エチルヘキサメチルジシラザン、N, N-ジメチルアミノトリメチルシラン、N, N-ジエチルアミノトリメチルシラン等が挙げられ、一般式(6)で表される化合物としては、N, N, N', N'-テトラキス(トリメチルシリル)エチレンジアミン等を挙げることができる。

【0073】本発明においては、重合体(B)を含むオキシャルキレン重合体(A)に対して、一般式(4)~(6)で表される化合物をそれぞれ単独で、または組み合わせて添加することができる。この場合において、上記化合物は、それぞれの一般式に該当する複数の化合物の混合物であってもよい。

【0074】本発明の硬化性組成物は、以上説明したオキシャルキレン重合体(A)と重合体(B)とケイ素化合物(C)を含むものであり、これらの組成比は特に制限されないが、本発明においては、オキシャルキレン重合体(A)100質量部に対し、重合体(B)は1~300質量部であることが好ましく、1~100質量部であることがより好ましく、1~50質量部であることが特に好ましい。また、ケイ素化合物(C)の添加量は、期待する物性により適宜選択可能であるが、オキシャルキレン重合体(A)と重合体(B)の合計100質量部に対して0.01~20質量部であることが好ましく、0.05~10質量部であることがより好ましく、0.1~5質量部であることが特に好ましい。ケイ素化合物(C)の添加量が0.01質量部未満である場合は添加効果が発現しない傾向にあり、20質量部を超す場合は硬化性が悪くなる傾向にある。

【0075】本発明の硬化性組成物は、例えば、上述の方法によりオキシャルキレン重合体(A)を合成した後、このオキシャルキレン重合体(A)とは別に上述の方法により重合体(B)を合成し、これらとケイ素化合物(C)とを混合することにより得ることができる。また、オキシャルキレン重合体(A)を合成した後、この重合体の存在下で重合体(B)を合成し、これにケイ素化合物(C)を加えて混合することによっても得ることができる。後者の場合において、重合体(B)の合成を、オキシャルキレン重合体(A)およびケイ素化合物(C)の存在下で行ってもよい。また、合成や混合の際には有機溶剤を用いることができ、合成または混合後、必要によりこの有機溶剤を除去することが可能である。

【0076】本発明の硬化性組成物は、オキシャルキレン重合体(A)、重合体(B)およびケイ素化合物(C)の他にも、充填剤、硬化促進剤、接着性付与剤、脱水剤、チキソ性付与剤、溶剤、可塑剤、老化防止剤等の添加剤成分を含んでいてもよい。このような添加剤成分を含む硬化性組成物を調整する方法は特に制限されず、硬化性組成物の製造途中または製造後の適当な時期に、添加剤成分を一度に、または何回かに分けて添加すればよい。以下、これらの添加剤成分について説明す

る。

【0077】まず、本発明の硬化性組成物に用いることのできる充填剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に対して充填剤を添加することができる。充填剤としては、平均粒径1～20 μ mの重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1～3 μ mの軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂酸系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム；フュームドシリカ；沈降性シリカ；表面シリコン処理シリカ微粉体；無水ケイ酸；含水ケイ酸；カーボンブラック；炭酸マグネシウム；ケイソウ土；焼成クレー；クレー；タルク；酸化チタン；ベントナイト；酸化第二鉄；酸化亜鉛；活性亜鉛華；シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等の無機質の中空体；フェノール樹脂バルーン、エポキシ樹脂バルーン、尿素樹脂バルーン、サランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系樹脂バルーン、ポリアクリロニトリルバルーン等の有機樹脂中空体、およびこれらの表面を炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の無機粉体でコーティングした有機樹脂中空体；樹脂ビーズ、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤；ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤が挙げられる。

【0078】これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では炭酸カルシウムを用いることが好ましく、重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを併用することが特に好ましい。また、中空体を用いることにより、硬化性組成物およびその硬化物を軽量化することができ、組成物の糸引き性を改善して作業性を向上させることもできる。中空体は単独で用いてもよいが、炭酸カルシウム等のその他の充填剤と組み合わせて用いてもよい。本発明における充填剤の使用量は、オキシアルキレン重合体（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して1～1000質量部が好ましく、50～250質量部がより好ましい。

【0079】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる硬化促進剤について説明する。本発明におけるオキシアルキレン重合体（A）に含有される反応性ケイ素基の架橋反応は、反応を促進する化合物が存在しなくとも進行するが、反応性ケイ素基が、例えば、アルコキシシリル基の場合、実用上十分な硬化速度を発現させるためには硬化促進剤を使用することが好ましい。

【0080】硬化促進剤としては、2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ等の2価スズ化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジ

アセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレート等のジアルキルスズジカルボキシレートやジアルコキシスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジアルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等のスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィド等の4価スズ化合物が挙げられる。

【0081】なお、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトアセテート、ジブチルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等が挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物としては、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジオクチルやフタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合、エステル化合物としてはフタル酸エステル以外の脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル、テトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物なども使用できる。また、これらのスズ化合物を低分子アルコキシシランなどと反応あるいは混合した化合物も好ましく使用できる。

【0082】また、スズ化合物以外に使用できる硬化触媒としては、有機カルボン酸ビスマス塩など2価ビスマス化合物；リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ジ-2-エチルヘキシル等の酸性化合物；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N、N-ジメチル-オクチルアミンなどの脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランカップリング剤等のアミン化合物が挙げられる。2価スズ化合物や2価ビスマス化合物は、1級アミン化合物と併用すると硬化促進効果が向上するので、併用することが好ましい。上記の硬化促進剤は1種または2種以上を組み合わせることも可能である。硬化促進剤を使用する場合の硬化促進剤の添加量は、オキシアルキレン重合体（A）および重合体（B）の合計100質量部に対して0.1～10質量部とすることが好ましい。本発明においては、2価スズ化合物と1級アミン化合物との組み合わせが、ケイ素化合物（C）による低モジュラス効果が得られやすいことから最も好ましい。

【0083】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる接着性付与剤について説明する。本発明において、接着性を改良する目的で硬化性組成物に接着性付与

剤を添加してもよい。接着性付与剤としては、(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン、アミノ基含有シラン、メルカプト基含有シラン、エポキシ基含有シラン、カルボキシル基含有シラン等のシランカップリング剤が挙げられる。

【0084】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シランとしては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。アミノ基含有シランとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0085】メルカプト基含有シランとしては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。エポキシ基含有シランとしては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。カルボキシル基含有シランとしては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0086】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとの反応物、アミノ基含有シランと(メタ)アクリロイルオキシ基含有シランとの反応物、エポキシ基含有シランとメルカプト基含有シランの反応物、メルカプト基含有シラン同士の反応物等が挙げられる。これらの反応物はシランカップリング剤を混合し室温~150℃の温度範囲で1~8時間攪拌することによって容易に得ることができる。上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。シランカップリング剤の使用量はオキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0~10質量部が好ましい。

【0087】本発明においては、接着性付与剤としてエポキシ樹脂を添加することもできる。本発明の硬化性組

成物に添加することのできるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA/プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーオ-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物等のエポキシ樹脂、エポキシ基を含有するビニル系重合体等が挙げられる。エポキシ樹脂を添加する場合の使用量はオキシアルキレン重合体(A)100質量部に対して0~100質量部が好ましい。

【0088】また本発明の硬化性組成物に上記のようなエポキシ樹脂を添加する場合は、エポキシ樹脂の硬化剤(または硬化触媒)をさらに添加することもできる。このような硬化剤としては、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)メチル)フェノール等のアミンまたはそれらの塩またはケチミン化合物等のブロックドアミン; ポリアミド樹脂; イミダゾール化合物; ジアンジアミド; 三フッ化ホウ素錯化合物; 無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物; フェノキシ樹脂; カルボン酸; アルコール; エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するオキシアルキレン系重合体(末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等); 末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体; ケチミン化合物等が挙げられる。エポキシ樹脂硬化剤を使用する場合の使用量はエポキシ樹脂100質量部に対して0.1~300質量部が好ましい。

【0089】次に、本発明の硬化性組成物に用いること

のできる脱水剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物の貯蔵安定性を改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加することできる。このような脱水剤としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキル；オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルト酢酸アルキル；メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物；加水分解性有機チタン化合物等が挙げられる。なかでも、価格および効果の点から、ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランが特に好ましい。本発明の硬化性組成物に硬化触媒等を添加して防湿容器に充填して用いる一液配合においては、このような脱水剤は特に有効である。本発明における脱水剤の使用量は、オキシアルキレン重合体

(A) および重合体 (B) の合計 100 質量部に対して 0.1~30 質量部とすることが好ましい。

【0090】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできるチキソ性付与剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物にチキソ性付与剤を添加すること
20 ができる。チキソ性付与剤の添加により硬化性組成物の垂れ性が改善される。チキソ性付与剤としては、水添ひまし油、脂肪酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ、有機酸処理炭酸カルシウム等が挙げられる。チキソ性付与剤は、オキシアルキレン重合体 (A) および重合体 (B) の合計 100 質量部に対して 0.5~10 質量部添加することが好ましい。

【0091】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる溶剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を
30 目的として、溶剤を添加することもできる。かかる溶剤としては脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルが挙げられる。アルコールを添加することにより、本発明の硬化性組成物の保存安定性が向上する。したがって、硬化性組成物を長期保存する場合等は、アルコールを添加することが好ましい。このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等の炭素数 1~10 のアルキルアルコールが挙げられる。溶
40 剤は、オキシアルキレン重合体 (A) および重合体

(B) の合計 100 質量部に対して 0.1~500 質量部添加することが好ましい。

【0092】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる可塑剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に可塑剤を添加することもできる。可塑剤としては、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチ
50

ル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル等のアルコールエステル；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油、4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸-ジ-2-エチルヘキシル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル等のポリエステル系可塑剤；ポリオキシアルキレンポリオール等のポリエーテル；ポリオキシプロピレングリコールの水酸基をアルキルエーテルで封止したようなポリエーテル誘導体；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマーが挙げられる。

【0093】上記フタル酸エステル等の比較的低分子(Mnが1000未満)の可塑剤(以下、「低分子可塑剤」という。)は可塑化効果が大きく、組成物の低粘度化に効果があることから最も一般的に用いられる反面、これらの低分子可塑剤を使用した硬化性組成物の硬化物においては、可塑剤の表面への移行性が高いことから、
接着剤として使用する場合は接着性低下が問題となる場合があり、また硬化物表面や硬化物周辺の被着体の汚染を生じたり、硬化物そのものの耐候性にも悪影響を及ぼす場合がある。したがって、このような低分子可塑剤を用いる場合は、硬化性組成物との相溶性等を考慮して含有量を適宜調整することが好ましい。

【0094】本発明においては、上記に例示した可塑剤のうちMnが1000以上のいわゆる高分子可塑剤を用いることが好ましい。この場合において、高分子可塑剤のみを用いても、高分子可塑剤と低分子可塑剤とを併用してもよい。高分子可塑剤を用いることにより、硬化物の表面の汚染性や周辺汚染性の低減、硬化物上の塗料の乾燥性の向上、塗料表面の汚染性の低減などの効果が得られ、耐候性の向上にも寄与する。また、4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸-ジ-2-エチルヘキシル等のエポキシ可塑剤を、硬化促進剤として特に2価スズカルボン酸塩と1級アミンとを組み合わせ使用した場合には、一定条件下に圧縮状態で固定した後、固定を解除したときの戻り割合(圧縮復元率)が大きい硬化物が得られるという効果がある。上記の可塑剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。本発明における可塑剤の使用量は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して1~100質量部が好ましい。

【0095】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる老化防止剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に老化防止剤を添加することができ
る。老化防止剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、

光安定剤等が挙げられ、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の化合物が使用可能である。特に、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤のうち2以上を組み合わせ使用することが好ましい。このような使用方法により、それぞれの特徴を生かして全体として老化防止効果を向上させることができる。具体的には、3級および2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系、ならびにホスファイト系酸化防止剤から選ばれる2種以上を組み合わせることが特に効果的である。酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤の使用量は、それぞれ、オキシアルキレン重合体 (A) 及び重合体 (B) の合計 100 質量部に対してそれぞれ 0.1~10 質量部であることが好ましい。0.1 質量部未満では老化防止効果が十分に発現せず、10 質量部を越える場合は経済的に不利である。

【0096】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる上記以外の添加剤成分について説明する。本発明においては、硬化性組成物に空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加することが可能である。これらの化合物を添加することにより、耐候性や砂埃の付着が改善される。これらの化合物は、単独で用いてもよいが併用することがより好ましい。空気酸化硬化性化合物を添加する場合には、その使用量はオキシアルキレン重合体 (A) および重合体 (B) の合計 100 質量部に対して 0.1~50 質量部、光硬化性化合物を添加する場合には、その使用量はオキシアルキレン重合体 (A) および重合体 (B) の合計 100 質量部に対して 0.1~50 質量部とすることが好ましい。

【0097】空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油等の乾性油、乾性油を変性して得られるアルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコン樹脂、ポリブタジエン、炭素数 5~8 のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらにはこれらの重合体や共重合体の変性物 (マレイン化変性、ポイル油変性等)、空気硬化性ポリエステル化合物等が挙げられる。

【0098】光硬化性化合物としては多官能 (メタ) アクリレートが挙げられ、多官能 (メタ) アクリレートとしてはテトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のような多価アルコールの (メタ) アクリル酸エステルを例示することができる。なお、この光硬化性化合物は単量体であり、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体 (B) とは区別されるものである。

【0099】本発明においては、また、硬化性組成物にシリコン樹脂、ポリブタジエン、炭素数 5~8 のジ

ンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらにはこれらの重合体や共重合体の変性物 (マレイン化変性、ポイル油変性等)、空気硬化性ポリエステル化合物等を添加することも可能である。これらの化合物を添加することにより、耐候性や砂埃の付着が改善される。これらの化合物を添加する場合には、その使用量はオキシアルキレン重合体 (A) および重合体 (B) の合計 100 質量部に対して 0.1~50 質量部 0.1~50 質量部とすることが好ましい。なお、これらの化合物と上記光硬化性化合物とはそれぞれ独立に用いることもできるが、併用することがより好ましい。

【0100】上記の化合物の他、硬化性組成物に、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料を添加することができる。顔料を添加することにより硬化性組成物は着色するが、それ以外にも耐候性の向上という効果も期待できる。

【0101】また、特にシーラントとしての意匠性を持たせる目的で、硬化性組成物に対して、その組成物の色と異なる色の微小体を添加することで、花崗岩や御影石のような表面外観を持たせることもできる。さらに、難燃剤、防かび剤、および塗料用途に使用されている艶消し剤等を添加することも可能である。

【0102】以上説明したように、本発明の硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体 (A) と、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体 (B) と、ケイ素化合物 (C) とを必須成分として含むものである。本発明の硬化性組成物においては、ケイ素化合物 (C) を、オキシアルキレン重合体 (A) および重合体 (B) と組み合わせることにより、硬化物にタック (粘着性) が残存せず、破断時の伸びも大きく、さらにモジュラスも十分に低減され、加えて、屋外暴露条件下で白化やクラック等の発生を長期間に亘って防止することが可能になる。したがって、本発明の硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤等として使用可能であり、特に、屋外で長期間風雨や太陽光等に晒されるような用途に好適に用いることができる。

【0103】上記のような用途に用いる場合、本発明の硬化性組成物は 1 液配合または 2 液配合にすることができる。1 液配合とは、硬化型オキシアルキレン重合体および硬化促進剤を同一の配合中に含む 1 成分形で、湿分を遮断した状態で保管され、使用時には空気中の水分と反応して表面から硬化する湿気硬化タイプの配合である。一方、2 液配合とは、硬化型オキシアルキレン重合体を主成分とする主剤と、硬化促進剤を主成分とする硬化剤の 2 成分形で、使用時にはこれらを混練することで反応して硬化する反応硬化タイプの配合である。

【0104】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例についてさらに

詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の製造例、実施例および比較例において、部とは質量部を意味する。MnおよびMw/Mnは上述のとおりGPCにより求められたものである。

【0105】（製造例1-1）プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて、Mnが17000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレングリコールを得た。このポリオキシプロピレングリコールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレンの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させて、未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリオキシプロピレンを得た。この反応物に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、アリル基末端の75%をメチルジメトキシシリル基末端に変換したポリオキシプロピレン（以下、「P1」という。）を得た。

【0106】（製造例1-2）製造例1-1と同様の操作を行い、アリル基末端の85%をメチルジメトキシシリル基末端に変換したポリオキシプロピレン（以下、「P2」という。）を得た。

【0107】（製造例2-1）攪拌機付きの反応器にキシレン40gを入れ、110℃に保ちながら、これに、メタクリル酸メチル3.3g、アクリル酸ブチル16.7g、メタクリル酸オクタデシル11.0g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.64g、スチレン6.8g、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシ*30

*シラン0.4gの混合物にV-59（和光純薬社製、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル））0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらにV-59を0.3g溶解したキシレン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体のキシレン溶液に120gのP1を加え、30分間攪拌混合した後、100℃減圧下でキシレンを留去して重合体（以下、「Pa」という。）を得た。

【0108】（実施例1）Pa100質量部に対し、ケイ素化合物（フェニルオキシトリメチルシラン）、充填剤（白炭化CCR、ホワイトンSB）、低分子可塑剤（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）、チキソ性付与剤（ディスパロン#305）、老化防止剤（アデカスタブLA62、チヌビン327、イルガノックス1010）を表1に記載の質量部添加して均一に混合し、さらに三本ペイントロールにて充分混練混合して、これを主剤とした。他方、2-エチルヘキシル酸スズとラウリルアミンを質量比で3対1の割合で混合・反応させた硬化触媒（ST/LA）を硬化剤とした。なお、表1において硬化性組成物の原料に略称等を用いたものには*および数字を付し、その詳細を表3に示した。

【0109】（実施例2~3、比較例1~3）表1に示す原料および組成（質量比）で、実施例1の主剤の製造方法と同様にして、実施例2~3および比較例1~3の主剤を作製した。また、実施例2~7および比較例1~3用の硬化剤は、実施例1と同様のものを用いた。

【0110】

【表1】

主剤	重合体	Pa	実施例			比較例		
			1	2	3	1	2	3
		P2	100	100	100	—	—	100
			—	—	—	100	100	—
	低分子可塑剤	DOP ^{*1}	50	50	50	50	50	50
	充填剤	白炭化CCR ^{*2}	110	110	110	110	110	110
		ホワイトンSB ^{*3}	30	30	30	30	30	30
	チキソ性付与剤	ディスパロン#305 ^{*4}	3	3	3	3	3	3
	ケイ素化合物	PhOTMS ^{*5}	1.3	—	—	—	—	—
		TMP-TMS ^{*6}	—	0.7	—	—	1.3	—
		ヘキサメチルジシラン	—	—	0.5	—	—	—
	老化防止剤	アデカスタブLA62 ^{*7}	1	1	1	1	1	1
		チヌビン327 ^{*8}	1	1	1	1	1	1
		イルガノックス1010 ^{*9}	1	1	1	1	1	1
硬化剤	硬化触媒	ST/LA ^{*10}	4	4	4	4	4	4

【0111】実施例1~3、比較例1~3の主剤および硬化剤をそれぞれ手攪拌により混合して得られた組成物を用いて、JIS A5758に準拠した被着体をアルミニウム板としてH型試験体を作製した。標準状態で14日間、さらに30℃で14日間養生して硬化物とした後、引張試験を行い、50%モジュラス（以下、「M50」という。）および破断伸びを測定した。また、この

硬化物を用いて指触による表面タックの評価を行った。なお、表面タックの評価は、○：タックが認められない、△：若干タックが認められる、×：はっきりとタックが認められる、とした。

【0112】次に、実施例1~3、比較例1~3の主剤および硬化剤をそれぞれ手攪拌により混合して得られた組成物を、厚さ5mmとなるように1mm厚のアルミニ

ウム板上に塗布し、20℃で60%の湿度下に7日間養生して、前記アルミニウム板上で厚さ5mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、1000時間後、1500時間後および1800時間後の試験体の表面状態を観察した。なお、評価は、○：白化やクラックが認められない、△：若干白化やクラックが認められる、×：はっきりとした白化やクラックが認められる、とした。

【0113】さらに、実施例1～3、比較例1～3の主剤および硬化剤をそれぞれ手攪拌により混合して得られた組成物を、厚さ0.2mmとなるように1mm厚のアルミニウム板上に塗布し、20℃で60%の湿度下に7日間養生して、前記アルミニウム板上で厚さ0.2mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、300時間後、600時間後および900時間後の試験体の表面状態を観察した。なお、評価は、○：白化やクラックが認められない、△：若干白化やクラックが認められる、*20

*×：はっきりとした白化やクラックが認められる、とした。

【0114】上記試験の結果を以下の表2にまとめて示す。表2に示す結果から明らかなように、実施例1～3で得られた硬化性組成物の硬化物は、表面にタックが残存せず、破断時の伸びも大きく、さらにモジュラス(M50)も十分に低減されていた。一方、比較例1および3で得られた硬化性組成物の硬化物は、破断時の伸びおよびモジュラス(M50)が不十分であった。また比較例1～2には硬化物表面にタックの残存が認められた。

【0115】一方、実施例1～3で得られた硬化性組成物の硬化物は、膜厚が厚い場合(膜厚：5mm)であっても、薄い場合(膜厚：0.2mm)であっても、長期間に亘って白化やクラックの発生が防止されたのに対して、比較例1～2で得られた硬化性組成物の硬化物は、膜厚が厚い場合は暴露時間1500時間未満で、膜厚が薄い場合は暴露時間300時間未満で白化やクラックが発生した。

【0116】

【表2】

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
試験の結果	M50(N/cm ²)	21.3	18.7	22.5	44.7	23.5	43.5
	破断伸び(%)	570	630	590	260	640	220
	表面タック	○	○	○	△	△	○
耐候性(5mm厚)	1000時間	○	○	○	○	△	○
	1500時間	○	○	○	△	×	○
	1800時間	○	○	○	×	×	○
耐候性(0.2mm厚)	300時間	○	○	○	△	×	○
	600時間	○	○	○	×	×	○
	900時間	○	○	○	×	×	○

【0117】

※ ※ 【表3】

番号	化学種
*1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
*2	脂肪族処理界面活性剤カルシウム(白石工業社製)
*3	重質炭酸カルシウム(白石カルシウム工業社製)
*4	水通ひまし油(楠本化成社製)
*5	フェニルオキシトリメチルシラン
*6	トリメチロールプロパンのトリストリメチルシリルエーテル
*7	ヒンダードアミン系光安定剤(旭電化工業社製)
*8	ベンゾトリアゾール系光安定剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
*9	ヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
*10	2-エチルヘキサノールスズ/ラウリルアミン=3/1の混合・反応物

【0118】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、硬化物にタック(粘着性)が残存せず、破断時の伸びも大きく、さらにモジュラスも十分に低減され、加えて、

屋外暴露条件下で白化やクラック等の発生を長期間に亘って防止することが可能な硬化性組成物を提供することが可能になる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.